

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 620 609 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94104029.7

(51) Int. Cl.⁵: H01M 8/24, H01M 8/02

(22) Anmeldetag: 16.03.94

(30) Priorität: 26.03.93 DE 4309976

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.94 Patentblatt 94/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: DAIMLER-BENZ
AKTIENGESELLSCHAFT
Epplestrasse 225
D-70567 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder: Schwab, Clemens, Dipl.-Ing.
Diamantstrasse 15
D-88048 Friedrichshafen (DE)

(54) Elektrochemische Mehrzellenbatterie.

(57) Elektrochemische Mehrzellenbatterie mit Polymerelektrolytmembranen. Aus der Notwendigkeit einer kompakten und leichtgewichtigen Bauweise zur Erzielung hoher Leistungsdichten entstand die vorliegende erfindungsgemäße Ausführung einer Mehrzellenbatterie.

Besondere Merkmale sind die als Rahmenversion (2) entwickelte Bipolare Platte (1), die flächenzentral angeordneten mechanischen Druckelemente sowie die optimierte Form der Endplatten.

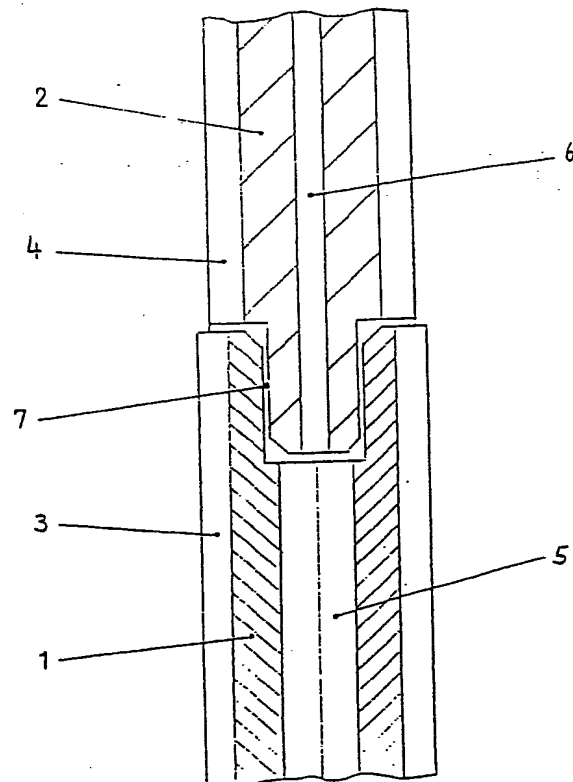


Fig. 1

EP 0 620 609 A1

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Mehrzellenbatterie mit Polymerelektrolytmembranen, welche insbesondere durch hohe Leistungsdichten gekennzeichnet ist.

Für viele Anwendungen ist es erforderlich nach konstruktiven und werkstoffspezifischen Lösungen zu suchen, welche die derzeitig verfügbare volumenbezogene Leistungsdichte von rund 180 W/l deutlich erhöhen. Für eine erfolgreiche Akzeptanz auf dem Energiewandlermarkt genügt nicht allein die Umweltfreundlichkeit der Anlage, sondern sie muß auch in Masse und Bauvolumen gegenüber bisherigen Systemen mit fossilen Energieträgern konkurrenzfähig sein.

Die konstruktiven und stofflichen Grenzen einer elektrochemischen Mehrzellenbatterie werden einmal gesetzt durch die erreichbare energetisch sinnvolle Leistungsdichte der Polymerelektrolytmembran (derzeit bei H₂/Luft-Betrieb bei etwa 1 W/cm²), welche die Größe der Reaktionsfläche vorschreibt, zum anderen die mechanischen Anforderungen an Festigkeit, Stabilität und Dichtigkeit und die elektrischen Einflußfaktoren wie spezifische Widerstände und Kontaktwiderstände sowie die chemische und thermische Beständigkeit der verwendeten Materialien.

Da der Wirkungsgrad bei der Energieumwandlung von elektrochemischen Mehrzellenbatterien unter 100 % liegt, kommt der Kühlung der Zelle eine große Bedeutung zu. Um eine hohe Leistungsdichte zu erzielen, muß neben einer leichtgewichtigen Bauausführung eine möglichst homogene Kühlung gewährleistet werden.

Dies hat zur Folge, daß auf engsten Raum möglichst viel Kühlmittelmasse erforderlich ist und vermehrte Umwälzung durch eine verlustarme Strömungsgeometrie stattfinden muß.

Analog gelten für die Gasräume in elektrochemischen Zellen gleiche Folgerungen. Hier ist die Masse an Gas und dessen gleichmäßige Verteilung im Bereich der Reaktionsfläche und der angrenzenden Kanäle ein Maß für die Leistungsfähigkeit und Dynamik der Zelle, um auf schnelle Änderungen des Leistungsbedarfs der angeschlossenen Verbraucher zu reagieren. Desweiteren wird bei größeren Druckverlusten in den Kanälen, durch die dadurch benötigten höheren Verdichterleistungen für die Reaktanten, die Energieausbeute des Systems verringert.

Bei aktuellen Ausführungen wird die Bipolare Platte (stromleitende Platte, welche auf der einen Fläche den Wasserstoffgasraum und auf der gegenüberliegenden Fläche den Luftraum eingearbeitet hat) vollständig aus einem elektrisch leitenden und korrosionsstabilen Material, wie z.B. Graphit, hergestellt. Eine wesentliche Anforderung an die Konstruktion einer elektrochemischen Mehrzellenbatterie sind neben der Leistungsdichte auch die

Herstellkosten, die durch die Menge und Verarbeitung des verwendeten Materials bestimmt werden.

Zur Gewährleistung eines effektiven und sicheren Betriebes der elektrochemischen Mehrzellenbatterie ist es notwendig, auch unter verschiedenen Betriebszuständen wie variablen Druck und Temperatur, eine homogenen Anpreßdruck der Platten aufeinander und eine ausreichende Dichtigkeit zueinander zu ermöglichen. Bisherige praktische Anordnungen dieser Anforderungen zielen dahin, Anordnungen von Tellerfederpaketen koaxial auf den Zugankerschrauben und eventuell zusätzlich eine hydraulische oder pneumatische Druckeinheit im Flächenzentrum der Endplatten unterzubringen. Andere Lösungen sind federnde Draht oder Blechstrukturen, die in den Kühlmittelräumen die Druckspannungen und den elektrischen Strom weiterleiten.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine elektrochemische Mehrzellenbatterie mit Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die eine wesentlich höhere Leistungsdichte durch eine optimierte Bauweise bei gleichzeitiger Berücksichtigung der sonstigen Anforderungen an eine elektrochemische Mehrzellenbatterie aufweist, als bestehende Ausführungen.

Diese Aufgabe der Erfindung wird durch den Gegenstand des Hauptanspruchs gelöst. Die Unteransprüche betreffen Ausgestaltungen der Erfindung.

Anhand von zwei Figuren wird der Gegenstand der Erfindung näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 einen Querschnitt einer bipolaren Platte,

Fig. 2 eine Mehrzellenbatterie.

Die Bipolare Platte der elektrochemischen Zelle besteht aus einem Rahmen 2 aus einem Kunststoff, wie z.B. Polycarbonat, und zwei stromleitenden Platten 1, z.B. aus Graphit oder Titan; Fig. 1 zeigt einen Querschnitt dieser Platteneinheit. In den Kunststoffrahmen 2 sind die Gasversorgungs Kanäle und Gasverteilung mittels Vorkammern 4, die Kühlmittelversorgung und Verteilung 6 und die Führungen für die Zugankerschraube integriert. Dieser Rahmen wird zwischen die gegeneinander gelegten stromleitenden Platten 1 mit Hilfe einer Dichtungsmasse oder Klebstoffes 7 elastisch eingeklebt. Die stromleitenden Platten 1 entsprechen in ihren Außenabmessungen der Größe der Reaktionsfläche und haben jeweils auf einer Seite einen Gasraum 3 und auf der anderen Seite einen Raum für das Kühlmittel 5 vorgesehen. Die Abdichtung zu den beidseitigen folgenden Membran/Elektrodeneinheiten, innerhalb der Mehrzellenbatterie, erfolgt über Flachdichtungen aus einem Elastomer 8, wie z.B. Silikonkautschuk. Einen großen Vorteil bietet das Rahmenkonzept durch seine nach außen hin elektrisch und thermisch isolieren-

den Eigenschaften. Es treten keine spannungsführenden Teile der Bipolaren Platten an die Oberfläche der Mehrzellenbatterie und die thermische Isolierung unterstützt die gleichmäßige Temperaturverteilung über die Reaktionsfläche im Inneren.

Als zweites erfindungsgemäßes Konstruktionsdetail ist die Verspannung der Mehrzellenbatterie in Fig. 2 dargestellt. Die Krafteinleitung erfolgt über das Anzugsmoment der Zugankerschrauben 11. Durch die Endplatte 13 weiter über die Druckelemente 14, werden die einzelnen unterschiedlichen Platten zwischen die Endplatten 12 und 13 zusammengepreßt. Die Druckelemente 14, wie z.B. Tellerfedern, dienen hierbei zur Erhaltung der Druckspannung, innerhalb eines durch die Federkennlinie gekennzeichneten tolerierbaren Kraft-Weg-Bereiches, bei unterschiedlicher Ausdehnung der Materialien durch Erwärmung oder Aufquellung.

Desweiteren ist die Isolierplatte 15 und die Stromabgriffplatte 16 neben ihrer der Bezeichnung nach zu folgendes Aufgabe auch hinsichtlich einer egalisierten flächigen Verteilung, der von den Druckelementen 14 übertragenen Druckkraft, im Einsatz.

Durch die flächenzentral angeordneten Druckelemente 14 gelingt es, die Druckkraft auf die Bipolaren Platten derart zu verteilen, daß die Gefahr der Ablösung des Kontaktes zu den folgenden Platten durch den inneren Überdruck verhindert wird. Die Isolierplatte 17 hat neben der elektrischen Isolierung die Aufgabe, die ab- und ankommenden Fluid- und Gasströme zwischen den Anschlüssen 18 und den Hauptversorgungskanälen der Bipolaren Platten zu leiten.

Bei den Stromabgriffplatten 16 konnte durch die Verwendung elektrisch hochleitfähigen Materialien die Dicke und damit das Gewicht weiter reduziert werden, zusätzlich wird bei diesen Platten mit einer Edelmetallbeschichtung der Kontaktwiderstand verringert.

Durch eine konsequente Anwendung von Kunststoffen und eine optimale Gestaltung, in der Hauptsache bei den Endplatten 12 und 13 sowie den Rahmen 2, konnte die Masse der Mehrzellenbatterie erheblich reduziert werden.

Typische Leistungen der elektrochemischen Mehrzellenbatterie bewegen sich in dem Bereich von 1 bis 100 kW, mit 5 bis 200 Zellen pro Batterie. Leistungsdichte über 500 W/kg und über 500 W/dm³ können erreicht werden. Als Reaktionsgase können sowohl Wasserstoff als auch Reformergas beziehungsweise Sauerstoff oder Luft verwendet werden.

Patentansprüche

1. Elektrochemische Mehrzellenbatterie mit Polymerelektrolytmembranen, dadurch gekenn-

zeichnet, daß eine kompakte und kostengünstige Bauweise und dadurch hohe Leistungsdichten erreicht werden, indem eine Bipolare Platte (1,2) in Rahmenbauweise ausgeführt ist und die Verspannung und Anpreßung in die vorhandenen Bauteile raumsparend integriert ist.

2. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gas- und Kühlmittelversorgungskanäle und/oder die Gas (4)- und Kühlmittelvorkammern (6) und die Zugankerschrauben (11) in dem Rahmen (2) aus einem Kunststoff, wie z.B. Polycarbonat oder Silikon, untergebracht sind.
3. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bipolare Platte im Bereich der Reaktionsfläche, das heißt die Platten (1), aus einem elektrisch leitenden und korrosionsstabilen Material, wie z.B. Graphit oder Titan, besteht.
4. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugankerschrauben (11) innenliegend in den Rahmen (2) aus Kunststoff integriert sind.
5. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdichtung (7) zwischen den Platten (1) und dem Rahmen (2) durch eine elastische Dichtungs- bzw. Klebstoffmasse, wie z.B. Polydimethylsiloxan (Silikonkautschuk), ein fluorierter Polydimethylsiloxan oder ein Epoxidharz, erfolgt.
6. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierplatte (17) die Verteilung der Gase und des Kühlmittels von den Anschlüssen (18) zu den Versorgungskanälen beinhaltet.
7. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Isolierplatte (15) die flächenzentral angeordneten Druckelemente (14), wie z.B. Tellerfedern, mit einbezogen sind, welche eine homogene Anpreßung der Platten aufeinander gewährleisten.
8. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endplatten (12, 13) aus einem hochfesten Werkstoff mit geringer spezifischer Dichte, wie z.B. Aluminium-Legierung, Titan-Legierung und Faserverbundwerkstoff nach dem Prinzip der

direkten und kurzen Krafteinleitung gefertigt sind, beziehungsweise auch in Honigwabenstrukturen ausgeführt sein können.

9. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stromabgriffsplatten (16) aus einem beschichteten elektrisch hochleitfähigen Material, wie z.B. Kupfer, Kupferlegierungen oder Aluminiumlegierungen, welche mit Gold oder Platinmetallen beschichtet sind, bestehen. 5 10
10. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß über die Zugankerschrauben (11) die Vorspannung der obengenannten Platten aufeinander erfolgt und der Ausgleich der Druckunterschiede und der thermischen Längenausdehnung über die Druckelemente (14) und zum Teil über die Dichtungen (7, 8) geschieht, gleichzeitig auch der elektrische Kontakt der stromleitenden Platten (1) zwischen den Stromabgriffsplatten (16) gewährleistet wird. 15 20
11. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrochemische Mehrzellenbatterie eine Brennstoffzellenbatterie ist. 25
12. Elektrochemische Mehrzellenbatterie nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reaktanten Sauerstoff oder Luft und Wasserstoff oder Reformiergas verwendet wird. 30

35

40

45

50

55

4

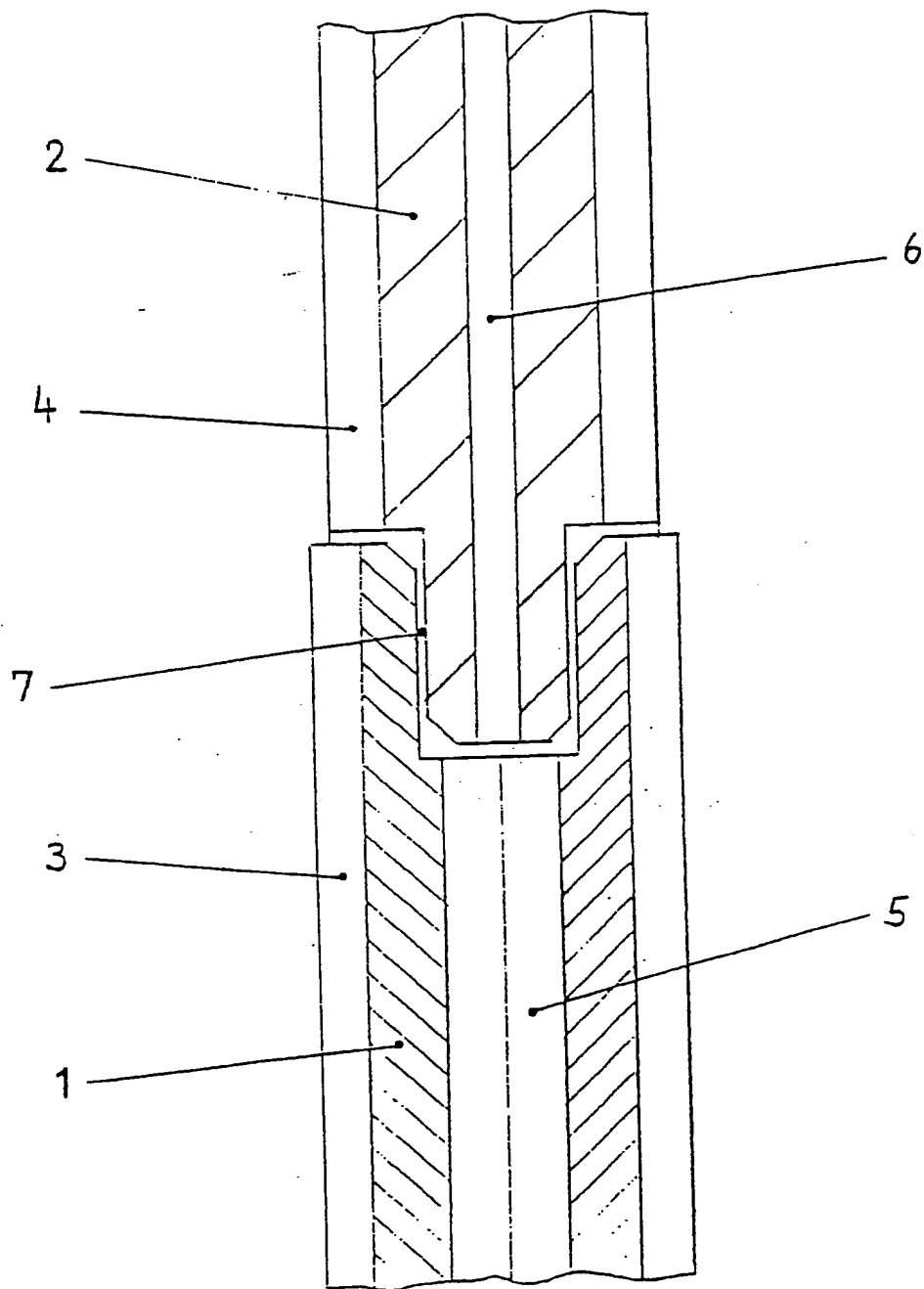


Fig. 1

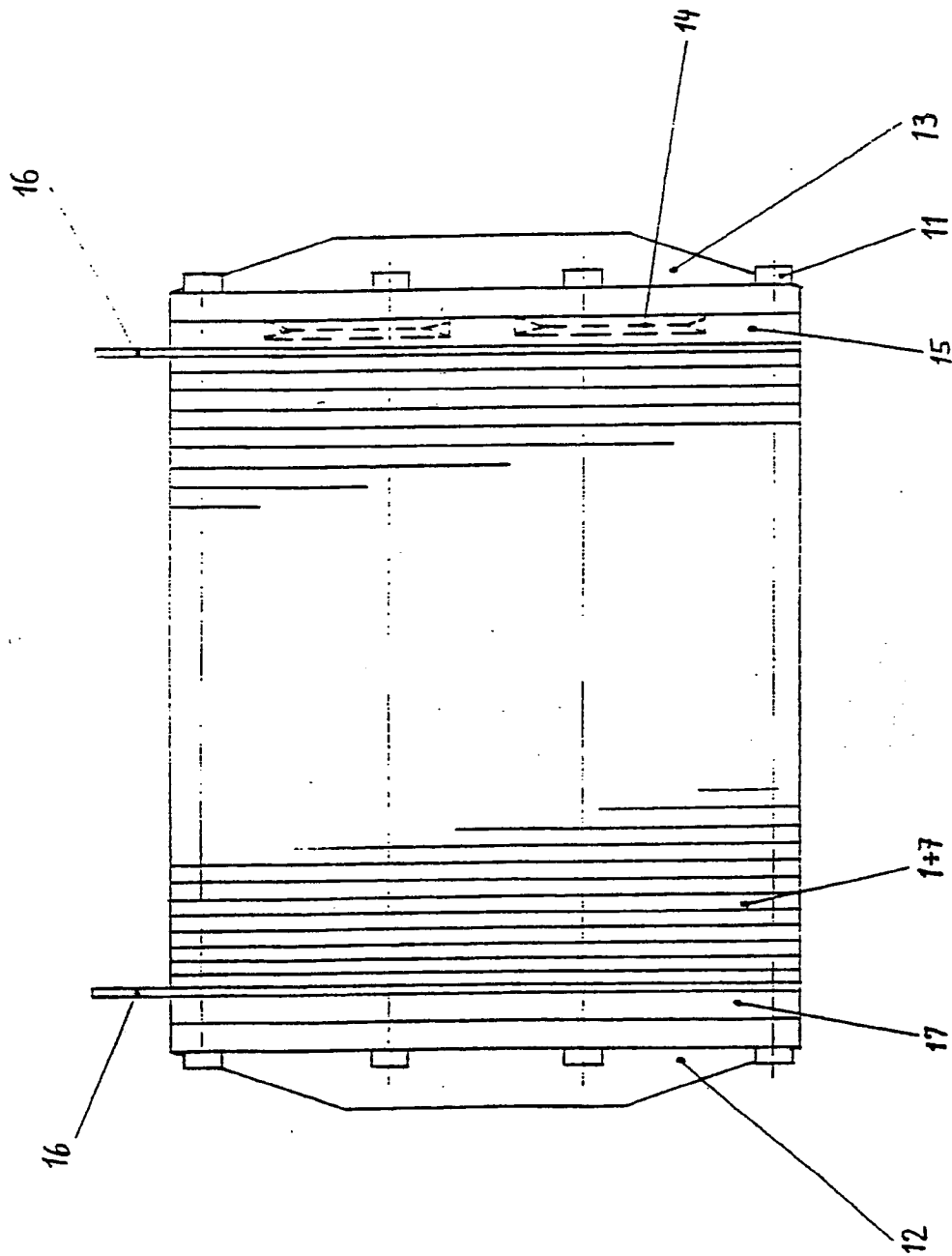


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 4029

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 155 695 (HITACHI LTD) * Anspruch 1; Abbildungen 3,4,6 * * Seite 5, Zeile 12 - Seite 6, Zeile 5 * * Seite 6, Zeile 15 - Zeile 17 * * Seite 7, Zeile 2 - Zeile 14 * * Seite 7, Zeile 24 - Seite 8, Zeile 3 *	1,3,4, 11,12	H01M8/24 H01M8/02
Y	---	3,5,7-9	
X	US-A-4 124 478 (HSUE C TSIEN ET AL) * Abbildungen 1,3,4,7 * * Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeile 48 * * Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 50 *	1,3,4,11	
Y	---	3,5,7-9	
Y	SAE JOURNAL; Bd.70, Nr.1, Januar 1962 Seiten 82 - 86 R. H. BLACKMER ET AL 'Ion-exchange membrane' * Seite 83; Abbildungen 4,5 *	3	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 70 (E-485) (2517) 3. März 1987 & JP-A-61 225 779 (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD) 7. Oktober 1986 * Zusammenfassung *	7	H01M C25B
Y	US-A-5 002 841 (DAVID C BELONGIA ET AL) * Ansprüche 1,7; Abbildungen 1,2 *	8	
Y	US-A-5 110 691 (MYRON KRASIJ ET AL) * Spalte 4, Zeile 46 - Zeile 52; Ansprüche 7,12; Abbildung 3A * --- -/--	5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. Juli 1994	D'hondt, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1501 03.92 (PM/C01)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 4029

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 73 (E-486) (2520) 5. März 1987 & JP-A-61 230 273 (SANYO ELECTRIC CO LTD) 14. Oktober 1986 * Zusammenfassung *	8	
Y	FR-A-1 285 926 (COMPAGNIE FRANCAISE THOMSON-HOUSTON) * Seite 5, linke Spalte, letzter Absatz - rechte Spalte, Absatz 1 *	9	
A	* Seite 4, rechte Spalte, Zeile 46 - Zeile 50; Abbildungen 1,2 *	1	
A	US-A-5 187 025 (JAMES W. KELLAND ET AL) * Spalte 2, Zeile 44 - Spalte 3, Zeile 14; Anspruch 1; Abbildungen 1,2 *	1,2,4, 11,12	
A	US-A-4 769 297 (CARL A. REISER ET AL) * Abbildung 3 *	1,3	
A	GB-A-2 039 954 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Seite 1, Zeile 1-9; Abbildung 1 * * Seite 1, Zeile 24 - Zeile 26 * * Seite 2, Zeile 32 - Zeile 40 * * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 9 *	1,4,11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 95 (E-492) (2542) 25. März 1987 & JP-A-61 248 368 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 5. November 1986 * Zusammenfassung *	7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. Juli 1994	Prüfer D'hondt, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.11 (P04C01)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 4029

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	DE-A-33 21 984 (GENERAL ELECTRIC CO) * Seite 14, Absatz 2; Abbildungen 1,4 * * Seite 18, Absatz 2 * * Seite 19, Zeile 1 - Zeile 6 * -----	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. Juli 1994	D'hondt, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (3.92) (P4/C01)

THIS PAGE BLANK (USPTO)